

⑬日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—67620

⑪Int. Cl.²
C 25 C 1/20

識別記号

⑫日本分類
10 L 223

庁内整理番号
6554-42

⑭公開 昭和53年(1978)6月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑮銀の電解精製法

⑯出願人 古河電気工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6
番1号
同 古河金属工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目6
番1号
⑰代理人 弁理士 鈴江武彦 外1名

⑱特願 昭51-143599
⑲出願 昭51(1976)11月30日
⑳発明者 志賀章二
日光市清滝町500番地 古河電
気工業株式会社日光研究所内



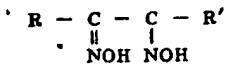
明 細 書

1. 発明の名称

銀の電解精製法

2. 特許請求の範囲

酸性電解液中でパラジウムを含む粗銀をアノードとしカソード上に銀を電析する銀の電解精製法において、一般式



(ただしR, R'は有機基を示す。)

で示されるα-ジオキシム化合物又は該α-ジオキシム化合物を吸着した担持体を上記電解液中に添加して液中に溶存するパラジウムを分離して銀を電析することを特徴とする銀の電解精製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は銀の電解精製法に関し、とくに電解液中に蓄積するパラジウム分を選択的に分離して電解液を清浄化する方法に係るものである。一般に銅、鉛、ニッケルなどの卑金属の電解



精製を行うとアノードスライムが生成され、このアノードスライム中には前記卑金属の残渣とともに銀と少量の金、パラジウム、白金などが含有されている。このアノードスライムを乾式製錬して前記卑金属の残渣を分離除去することにより金、パラジウム、白金などの貴金属を少量含有する粗銀を得ることができる。銀の電解精製においてはこの粗銀をアノードとし、銀又はステンレスなどをカソードとし、硝酸1~20g/l、銀分50~150g/l含む硝酸酸性銀溶液などを電解液として電気分解し、カソード上に純銀を電析回収するものである。この電解精製においては金、白金などはアノードスライムとして分離されるが、パラジウムは銀とともに電解液中に溶出して蓄積される。このパラジウムの溶出量が多くなると、パラジウムが電析回収される銀中に多く混入し銀の品質を低下させてしまう。従つて電解精製においては電解液中に溶出するパラジウムを一定濃度以下に抑えるために常にこれを管理する必要がある。例

例えば普通電気用の銀ではパラジウムが30 ppm以下でなければならないが、この銀を製造する場合には電解液中のパラジウムを100~200 ppm以下に管理する必要がある。また高純度銀ではパラジウムが1 ppm以下でなければならないが、この場合には電解液中のパラジウムを常時数 ppm以下の低濃度とする必要がある。

この為従来においてはパラジウムを多く蓄積した電解液の一部を定期的に交換してパラジウム濃度を下げるようにしているが、この方法では新液の調整に手間がかかり、さらに環境汚染の問題から廃液の処理にコストがかかる欠点があつた。

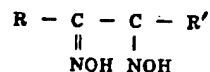
この為これに代る方法として電解液中のパラジウム分を活性炭で吸着して、パラジウム分を分離する方法がある。この方法は簡単に行なえるが多量の活性炭を要しコストがかかるとともに、パラジウムを吸着した活性炭からパラジウムを回収する場合、回収するパラジウムに比して活性炭の量が多い為、回収が困難であつた。

銀の電解精製においては粗銀をアノードとし、銀又はステンレスなどをカソードとし、硝酸1~10 g/l、銀分50~100 g/l含む硝酸酸性銀溶液などを電解液として電気分解しカソード上に純銀を電析回収するものである。しかるに上記粗銀中には少量の金、白金、パラジウムが含まれ、金、白金などはアノードスライムとして分離されるが、パラジウムは銀とともに電解液中に溶出し、長期間使用するとパラジウムが電解液中に蓄積される。

本発明は上記パラジウムを含んだ酸性電解液中に α -ジオキシム化合物又は該 α -ジオキシム化合物を吸着した担持体を添加してパラジウム分を分離し、電解液を清浄化した状態で電解液で銀の電解精製を行なうようにしたものである。すなわち上記 α -ジオキシム化合物を電解液中に添加するとこれはパラジウムと選択的に反応して不溶性のキレート化合物となりパラジウムが電解液から分離沈殿する。この場合共存する銀や他の金属は α -ジオキシム化合物と反

本発明は上述した事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは電解液中に混入するパラジウムを容易かつ効率的に分離せしめ電解液中のパラジウム濃度を低下させて電解液を清浄化し高品質の銀を精製でき、しかも分離した沈殿物などから容易にパラジウム分を回収できるようにした銀の電解精製法を提供するものである。

すなわち本発明は酸性電解液中でパラジウムを含む粗銀をアノードとしカソード上に銀を電析する銀の電解精製法において一般式



(ただしR, R'は有機基を示す。)

で示される α -ジオキシム化合物又は該 α -ジオキシム化合物を吸着した担持体を上記電解液中に添加して液中に溶解したパラジウムを分離して銀を電析することを特徴とする銀の電解精製法である。

以下本発明を詳細に説明する。

応し難いので得られたキレート化合物中の金属分のパラジウム濃度が極めて高い。この α -ジオキシム化合物はパラジウム1モルに対し2モルが反応するので、その添加量は電解液中に溶存するパラジウムのモル数に対して2倍以上のモル数が必要で通常はパラジウム1モルに対して2~100モル程度の α -ジオキシム化合物を添加するのが好ましい。また α -ジオキシム化合物は酸性とくにpH2以下で反応が促進するため電解液はpH2以下が望ましい。また電解液の液温を30~70℃とし、添加時に撹拌するのが、反応を促進するために好適である。

さらに本発明は電解液中に α -ジオキシム化合物を直接添加せずこれを予めアルコールなどに溶解せしめて、これを電解液中に添加するようにしてもよく、この場合にはパラジウムの沈殿反応を短時間で行うことができる。

しかし上述した電解液中に α -ジオキシム化合物あるいはそのアルコール溶液を添加した場合には生成されたパラジウム沈殿物を定期的に

濾過分離しなければならず、その手間がかかるが、該 α -ジオキシム化合物の代りに α -ジオキシム化合物を吸着した担持体を用いることによりパラジウムが沈殿せずに担持体に吸着し、パラジウム沈殿物の濾過分離を行なうことなく連続的に電解液を清浄化することができる。この担持体としては活性炭、アルミナなど多孔性吸着物質を用い、また α -ジオキシム化合物を担持させる為には α -ジオキシム化合物のアルコール溶液中に上記担持体を浸漬して処理するのが好ましい。

上記 α -ジオキシム化合物としてはジメチルグリオキシム、ジエチルグリオキシム、ソブチルグリジオキシム、又は飽和脂肪環を有する1,2-シクロペンタンジオンジオキシム、1,2-シクロヘキサジオンジオキシム、1,2-シクロヘプタンジオキシム、さらに芳香族環を有する α -ベンゾル-ジオキシム、メチルベンゾイルグリオキシム、あるいは異節環を有する α -フリルジオキシム等が挙げられる。この場合ジエ

実施例

を少量の硝酸で洗浄して濃縮したパラジウムを溶解せしめ、この溶液からパラジウムを還元回収する方法を行なうようにしてもよく、この場合には担持体を再利用することができる。なお担持体はその吸着能力が大きく、少量の担持体にパラジウムが濃縮して吸着されているためパラジウムの回収が容易である。

次に本発明の実施例を説明する。

実施例 1

銀の精製工程で長期間使用した下記組成の電解液に

銀	6.0 g/l
銅	5.5 g/l
パラジウム	0.27 g/l (270 ppm)
遊離硝酸	6.0 g/l
温度	50℃
pH	0.8

重量比で0.07% (パラジウムに対してモル比で2.3倍) のジメチルグリオキシムを直接投入してこれを攪拌した結果、黄色の沈殿物が生成

した。この沈殿物を濾過して濾液中のパラジウム濃度を測つたところ1 ppm以下であり、この電解液で銀を電解精製したが電析回収された銀中にはパラジウム濃度は約1 ppmしか含まれていなかつた。またこの沈殿物を大気中で加熱したところ金属に分解し、その金属分の組成は銀が0.5%、銅が0.03%で残部はパラジウムであつた。

実施例 2

このようにして電解液中に α -ジオキシム化合物を添加することにより液中のパラジウム濃度を所定値以下とすることができ、電析回収された銀のパラジウム含有量を低く抑えることができる。しかもパラジウムを分離するために特別の処理設備を必要とせずまた多くの活性炭を必要とすることもない。

また α -ジオキシム化合物と反応したパラジウム沈殿物からパラジウムを回収するには該沈殿物に含まれる金属中のパラジウム分が極めて多いため、これを300~500℃程度に加熱して熱分解すれば金属パラジウムを得ることができる。またパラジウム沈殿物中のパラジウムを硝酸に溶解して、これを常法により還元回収することもできる。

さらにパラジウムを吸着した担持体から金属パラジウムを回収するにはこれを燃焼して金属パラジウムを取出すことができる。また担持体

した。この沈殿物を濾過して濾液中のパラジウム濃度を測つたところ1 ppm以下であり、この電解液で銀を電解精製したが電析回収された銀中にはパラジウム濃度は約1 ppmしか含まれていなかつた。またこの沈殿物を大気中で加熱したところ金属に分解し、その金属分の組成は銀が0.5%、銅が0.03%で残部はパラジウムであつた。

実施例 2

実施例 1 の電解液に重量比で0.1% (パラジウムに対してモル比で2.8倍) の1,2-シクロヘキサジオンジオキシムを投入してこれを攪拌した結果、黄色の沈殿物が生成し、この沈殿物を濾過した電解液中のパラジウム濃度を測つたところ1 ppm以下であつた。またこの電解液で銀を電解精製したが電析回収された銀中にはパラジウムは約2 ppmしか含まれていなかつた。またこの沈殿物を大気中で加熱したところ金属に分解し、その金属分の組成は銀0.6%、銅0.07%、残部パラジウムであつた。

電解液を精浄化し、高品質の銀を確実に電析回収することができる。しかも得られたパラジウム沈殿物等には高い濃度のパラジウムが分離容易な形で含まれているので、パラジウムの回収を簡単に行なえるなど顕著な効果を奏する。

実施例 3

活性炭粉末をその50倍の重量の2重メチルグリオキシムエタノール溶液中に投漬してこれを該活性炭粉末を担持体として吸着処理せしめた。

ついで前記実施例1の電解液中に重量比で0.2重の吸着処理した活性炭を投入した後攪拌した。この電解液中のパラジウムを測つたところ1 ppm以下であつた。

比較のため吸着処理を行なわない活性炭を同量用いて前記電解液中に投入しこれを攪拌した結果、電解液中のパラジウムは170 ppmも残存していた。またこの活性炭を重量比で1重投入した場合においても溶液中のパラジウムは20 ppm残存し、電解液中のパラジウムを1 ppm以下にするには活性炭の量が電解液に対して5重以上必要であつた。

以上説明したように本発明によれば電解液中に α -オキシム化合物を添加することにより、液中に含まれるパラジウムを選択的に分離して

出願人代理人 弁理士 鈴江 武彦